

LOW-SMOKE-GENERATING RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10139967
Publication date: 1998-05-26
Inventor: AMI HIDEYUKI
Applicant: TSUTSUNAKA PLASTIC KOGYO
Classification:
- **international:** C08L27/06; C08K3/20; C08K3/34
- **european:**
Application number: JP19960311478 19961106
Priority number(s): JP19960311478 19961106

Report a data error here

Abstract of JP10139967

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-smoke-generating hard vinyl chloride-based resin compsn. which exhibits good heat resistance and moldability in molding and low-smoke-generating properties in a fire, and is used in applications such as transporting means such as airplanes ships, or vehicles; building materials such as interior or exterior materials, window frames and partitions; furniture and business tools; and housings of electric and electronic apparatuses. **SOLUTION:** This compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. vinyl chloride- based resin compsn. with at least 2 pts.wt. molybdenum compd. comprising molybdenum oxide and/or ammonium molybdate, at least 4 pts.wt. magnesium hydroxide, and 1-5 pts.wt. silicone powder, the sum of the molybdenum compd. and magnesium hydroxide being 25 pts.wt. or lower.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139967

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 27/06

C 0 8 L 27/06

C 0 8 K 3/20

C 0 8 K 3/20

3/34

3/34

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-311478

(22) 出願日 平成 8 年(1996)11月 6 日

(71) 出願人 000223414

筒中プラスチック工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号

(72) 発明者 網 秀幸

大阪市平野区加美東 4 - 2 - 17

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼川 俊雄

(54) 【発明の名称】 低発煙性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 航空機、船舶、車両等の輸送機器用、建造物の内外装材、窓枠、間仕切り等、または家具、事務用具、あるいは家電・電子機器用ハウジング等に使用される合成樹脂材料に関し、詳しくは、加工時の耐熱性、成形加工性および、火災時の低発煙性併せ持つ、硬質塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモンよりの 1 種又は、2 種以上のモリブデン化合物が 2 重量部以上、水酸化マグネシウムが 4 重量部以上、かつそれらの総和量が 2 5 重量部以内で、さらにシリコーンパウダー 1 ~ 5 重量部を配合してなる低発煙性硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂組成物100重量部に対して、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモンよりの1種又は、2種以上のモリブデン化合物が2重量部以上、水酸化マグネシウムが4重量部以上、かつそれらの総和量が25重量部以内で、さらにシリコンパウダー1～5重量部を配合してなる低発煙性硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 モリブデン化合物が3重量部以上、水酸化マグネシウムが5重量部以上、かつそれらの総和量が20重量部以内で、さらにシリコンパウダー2～5重量部を配合してなる請求項1記載の低発煙性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、航空機、船舶、車両等の輸送機器用、建造物の内外装材、窓枠、間仕切り等、または家具、事務用具、あるいは家電・電子機器用ハウジング等に使用される合成樹脂材料に関し、詳しくは、加工時の耐熱性、成形加工性および、火災時の低発煙性併せ持つ、硬質塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、建築物における高層化や居室の気密化に対処して建築用樹脂材料は、難燃性であるとともに、火災時における避難や救助消化活動を容易にするため、より効果的な低発煙配合の開発が要請されてきた。硬質塩化ビニル系樹脂材料に関しては、難燃性発煙抑制剤として、3酸化モリブデン (MoO_3)、オクタモリブデン酸アンモン ($(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_8\text{O}_{26}$)、モリブデン酸亜鉛 (ZnMoO_4 、もしくは $\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) が知られている。(ポリマーダイジェスト1994、2第74～75)

また、タルクや炭酸カルシウムをコア材とし、モリブデンおよび亜鉛の2成分、あるいは、モリブデン、亜鉛、および燐またはカルシウムの3成分を有効成分とする微粉状発煙抑制剤が上市されている。(キクチカラー(株)製ボーエンSKシリーズ)

【0003】硬質塩化ビニル系樹脂組成物は、一般に、可塑剤を使用せず、その上粘性の高いMBSやアクリル系の耐衝撃製改良剤(別称 補強剤)等を配合し、さらに熱安定性を確保するために、滑性に乏しいジブチル錫マレート系安定剤を使用するので混練り、成形工程における加工温度が、いわゆる軟質塩化ビニル系樹脂組成物の場合に比較して、はるかに高温を要し、200℃以上に達する場合もある。このような高温条件下では、亜鉛成分は熱分解触媒として働き、加熱着色を生じやすく、長時間の安定した連続加工が困難になる。また、一方かかる組成物をリサイクルする場合において、その熱安定性が問題となり、リサイクルが困難となる。また、発煙抑制剤として酸化モリブデンやモリブデン酸アンモ

ンだけの使用では、硬質塩化ビニル樹脂に対する発煙抑制効果は低位である。そのため、本発明者らは、先に亜鉛を含まないモリブデン化合物の発煙抑制性を改良するため、水酸化マグネシウムとの特定範囲の配合組成物を提示した。(特願平6-298938)

さらに、シリコンパウダー(米国ダウコーニング社製品「RMシリーズ」)を熱可塑性樹脂に添加することにより、樹脂材料の燃焼時の発煙性を低下させ、併せて成形加工性、耐衝撃性の向上が期待できる旨の記述ならびに、具体例として、ポリプロピレン樹脂組成物についての試験結果の提示がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したときモリブデン化合物と水酸化マグネシウムの併用配合組成物は、発煙抑制性に優れるが、成形加工性、耐衝撃性においては、十分満足できる水準とは云えず、なおも、改良が望まれていた。一方、上記のシリコンパウダーだけ、または、シリコンパウダーと水酸化マグネシウムだけを硬質塩化ビニル系樹脂へ配合した場合は、ポリプロピレンのごときオレフィン系樹脂の場合とは、かなり状況が異り、低発煙化の程度は低位であった。

【0005】本発明者らは、高度の発煙抑制性と併せて、良好な成形加工性、耐衝撃性を有する硬質塩化ビニル系樹脂組成物を得べく、上記二系列の発煙抑制剤配合の補完性に関し鋭意研究を重ねた結果、上記の三種類の発煙抑制剤すなわち、モリブデン化合物、水酸化マグネシウム、シリコンパウダーの特定配合範囲において、従来配合の発煙抑制効果からは、想到し難い高度の発煙性を創出するに至り、しかも、成形加工性、耐衝撃性においては、良好な水準を維持することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物100重量部に対して、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモンよりの1種又は、2種以上のモリブデン化合物が2重量部以上、水酸化マグネシウムが4重量部以上、かつそれらの総和量が25重量部以内で、さらにシリコンパウダー1～5重量部を配合してなる低発煙性硬質塩化ビニル系樹脂組成物を提示する。

【0007】

【発明の実施の態様】本発明に使用する塩化ビニル系樹脂は、平均重合度が、400～1100の範囲のストレートPVCが好適であるが、塩化ビニルを主成分とする酢酸ビニル、無水マレイン酸、エチレン等その他共重合可能な他種モノマーとの多元共重合樹脂を使用することができる。

【0008】本発明に使用するモリブデン化合物としては、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモンが使用されるが、それらの平均粒子径は、0.3～5μm好ましく

は、0.5～2 μ mである。平均粒子径が0.3 μ m以下であると、樹脂組成物の粘度が上がり、成形加工が困難となり、また、粒子の凝集が起こるため、均一分散できず衝撃強度が低下するので好ましくない。また、モリブデン化合物の配合量は少なくとも2重量部（重量部は樹脂成分100重量部に対する配合量を示す。以下、同様）好ましくは3重量部以上であり、2重量部未満では良好な発煙抑制効果が得られない。

【0009】本発明に使用される水酸化マグネシウムは、平均粒子径が0.5～20 μ m、好ましくは0.5～10 μ mである。平均粒子径が0.5 μ m以下であると、樹脂組成物の粘度が上がり、成形加工が困難となり、また、粒子の凝集が起こるため、均一分散できず衝撃の低下、シートの外観上の欠点が発生しやすくなるので好ましくない。また、平均粒子径が10 μ mを超える場合は、発煙抑制効果が低下するので好ましくない。また、水酸化マグネシウムの配合量は、少なくとも4重量部、好ましくは5重量部以上であり、4重量部未満では良好な発煙抑制効果が得られない。

【0010】これらのモリブデン化合物、水酸化マグネシウムの添加総量が25重量部を超えると、押出加工時の吐出安定性の低下、2次成形性の低下、特に耐衝撃性の低下により実用上支障をきたすので好ましくない。特に、2次成形性、衝撃強度を重要視する製品の場合、これらの添加剤の総量は、20重量部以内が好ましい。本発明に使用するシリコンパウダーとは、ジメチルポリシロキサンに有機樹脂との相溶性を改良する目的でフェニル基やアルキル基を導入したものであり、また、有機樹脂との相溶性と反応性を併せ持つアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基などを導入した固形状のものをいう。また、パウダー以外にも予め樹脂に練り込まれたマスターベレットも使用可能である。シリコンパウダーの添加量としては、1～5重量部好ましくは2～4重量部である。添加量が、1重量部未満では、発煙抑制効果、耐*

（ベース配合）

ストレート塩化ビニル樹脂（P=1000）	100
ポリエチレンワックス系滑剤	0.2
アクリル系補強剤	15
アクリル系加工助剤	3
ジブチル錫マレエート	2
脂肪酸エステル系滑剤	1

（供試発煙剤の内容）

モリブデン酸アンモン	分子式 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
酸化モリブデン	分子式 Mo_2O_7
RM4-7105	米国ダウコーニング社製シリコンパウダー （反応基なし）
RM4-7081	米国ダウコーニング社製シリコンパウダー （メタクリル基含有）

次に、試験方法および条件を示す。

【0013】I 発煙抑制の効果

* 衝撃性に乏しく、2次成形性も良好な結果を得られない。逆に、添加量が5重量部を超えると樹脂組成物の溶融時の滑性が過剰となり、成形加工時に十分な混練ができず、モリブデン化合物、水酸化マグネシウムの均一分散が行えないため、発煙抑制効果、耐衝撃性の低下が起こるため好ましくない。また、コスト的にもシリコンパウダーが高価なため実用的でない。

【0011】

【作用】本発明組成物が相対的発煙抑制性を発現し、かつ、成形加工性および、成形品の機械的物性においても良好な水準を維持するメカニズムの究明に関しては、なお、研究を要するが、単にシリコンパウダーによる発煙抑制効果が加わっただけでなく、シリコンパウダーが介在することにより、モリブデン化合物と酸化マグネシウムとの樹脂中での分散が促進され、本発明者らが先に開示した併用配合による発煙抑制効果をさらに一段と向上させるに至ったことに依るものと推測される。本発明の硬質塩化ビニル系樹脂組成物には、上述の添加剤の他に、耐衝撃性改良剤、加工性改良剤、安定剤、滑剤、着色剤、充填剤、可塑剤などの公知の配合剤を適宜使用することができる。また、本発明の硬質塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工方法としては、押出成形法、カレンダー成形法、射出成形法等公知の全ての方法を適用する事ができる。

【0012】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の技術範囲は、これらに限定されない。

実施例1～3、比較例1～12、参考例

下記の表1、表2、表3に示した供試発煙剤配合を下記のベース配合へ混合し、30mm2軸押出機を用いて、混練した後、各試験所定の方法に従い試験片を作製した。表示配合量はすべて樹脂100重合部に対する重量部数である。

（1）発煙性

50 発煙性は、NBS・スモーク・チャンバー・テスト（A

STM E-662-79)で評価試験した。76.2 mm×76.2 mmの試験片を完全に密閉した箱(例: 914.4 mm×809.6 mm×814.4 mm)内のフレームに垂直に支持して、試験片の42.4 cm²の面積に熱をあてる。この時、発煙燃焼の条件下で、1 cm²当り2.5ワットの熱量が当たるように調整する。上記箱中をとる光線に対して、燃焼によって発生した煙による光吸収を標準光度計を使用して測定する。煙の発生量が増加すると、光吸収も大きくなる。この測定値に幾何学的因子を考慮した求めた、比光学密度により結果を表わした。今回の試験は、燃焼開始後の4.0分後の結果により比較、判定を行った。実用上十分低発煙性は、アメリカ合衆国の連邦航空局(FAA)の定める連邦航空規制(FAR)の25.853に定めるDs4.0の値が200以下である。

(2) 発煙抑制制度

参考例(ベース配合のみの場合)のDs4.0値がB、供試料のDs4.0値がAであったとき、 $(B-A)/B \times 100(\%)$ を発煙抑制制度と設定し、効果の定量的比較値とした。

【0014】II 熱安定性試験

(株)東洋精機製作所製、ラボブラストミルミキサーを使用し、下記条件にて、安定性試験を行った。

*

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例
発煙抑制剤の配合	モリブデン酸アンモン		3	3	3			発煙抑制剤無配合(ベース配合のみ)
	水酸化マグネシウム		5		5		5	
	RM4-7105		2			2	2	
I 発煙抑制の効果	(1) 発煙性	Ds4.0	190	345	270	385	305	680
	(2) 発煙抑制制度	%	72.1	49.3	80.3	58.8	59.6	-
II 熱安定性	ブラストミル混練り時間	分:秒	18:40	19:10	18:50	19:25	18:58	21:18
III 成形加工性	(1) 吐出安定性		良	良	良	良	良	良
	(2) 真空成形性	倍率	5	4	4	6	5	6
IV 機械的物性	アイゾット衝撃強度	J/M	250	185	145	350	300	650

【0018】

【表2】

* ジャケット温度

190℃

回転数

60rpm

充填量

ジャケット容量の80%

熱安定性は、樹脂分子の分解がはじまり、ラジカル架橋との競合反応の結果として発現するトルク上昇の始まるまでの時間を測定比較した。上記条件下で、トルク上昇開始まで15分以上であれば押出加工性が良好であると判定した。

【0015】III 成形加工性

(1) 吐出安定性

押出加工時の吐出変動が5%以内のものを○、5%以上のものを×とする。

(2) 真空成形性

布施真空株式会社製真空圧空成形機を使用して真空成形性の確認を行った。

【0016】IV 機械的物性

アイゾット衝撃強度(ASTM D256)

試験結果及びその評価

表1、表2、および表3に試験結果をまとめて表示した。

【0017】

【表1】

			実施例2	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	参考例
発煙抑制剤の配合	酸化モリブデン		5	5	5			発煙抑制剤無配合 (ベース配合のみ)
	水酸化マグネシウム		10		10		10	
	RM4-7081		5			5	5	
I 発煙抑制の効果	(1) 発煙性	Ds4.0	175	308	235	370	293	680
	(2) 発煙抑制度	%	74.3	54.7	85.4	45.6	56.9	—
II 熱安定性	プラスチック混練り時間	分：秒	18：15	18：55	18：70	19：38	18：27	21：18
III 成形加工性	(1) 吐出安定性		良	良	良	良	良	良
	(2) 真空成形性	倍率	4	4	3	6	5	6
IV 機械的物性	アイゾット衝撃強度	J/M	265	153	115	393	344	650

			実施例3	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	参考例
発煙抑制剤の配合	モリブデン酸アンモン		10	10	10			発煙抑制剤無配合 (ベース配合のみ)
	水酸化マグネシウム		5		5		5	
	RM4-7105		3			3	3	
I 発煙抑制の効果	(1) 発煙性	Ds4.0	170	280	230	380	300	680
	(2) 発煙抑制度	%	75.0	58.8	66.2	44.1	55.9	-
II 熱安定性	プラスチック混練-り時間	分:秒	18:30	19:10	17:10	19:33	18:47	21:18
III 成形加工性	(1) 吐出安定性		良	良	良	良	良	良
	(2) 真空成形性	倍率	4	3	3	6	5	6
IV 機械的物性	アイソット衝撃強度	J/M	210	120	105	345	313	650

これらの結果から、明らかなごとく、例えば、実施例1の本発明組成物の発煙抑制度は、従来の知見からの配合である比較例1と4との抑制度の和、もしくは、比較例2と3との抑制度の和を、かなり凌駕しており、供試発煙抑制剤三成分の同時配合による相乗的效果が認められ、しかも、耐熱性、成形加工性、機械的物性においては、良好な水準を示している。実施例2、3についても同様な傾向である。

【0020】

【発明の効果】上述したごとく、本発明組成物は、三種類の発煙抑制剤を特定量範囲に配合した低発煙性硬質塩化ビニル系樹脂組成物であり、発煙抑制性において、従来の技術からは予測しがたい相乗的效果を発現するとともに、加えて、熱安定性、成形加工性、機械的物性が良好であり、特に建材用素材として好適である。